



## 실리콘 기반 물 분해 수소 발생 광전극 개발

글 \_ 장우제, 심욱, 남기태  
서울대학교 재료공학부 생체 분자 나노 재료 연구실

### 1. 서론

전 세계적인 에너지 소비량의 급증에 의해 신 재생 에너지의 필요성이 대두되고 있다.<sup>1-3)</sup> 특히 화석연료를 사용하는 화석연료의 고갈과 이산화 탄소 배출로 인한 환경 오염에 대한 우려로 인하여 자연친화적인 신 재생 에너지를 필요로 하고 있다.<sup>4)</sup> 또한 에너지 밀도가 약 142 kJ/g으로 가솔린(46 kJ/g)과 천연가스(47.2 kJ/g)에 비해 매우 높다.<sup>5)</sup> 또한 수소는 연소 시 이산화 탄소 배출이 없다는 점 역시 매우 중요하게 작용할 수 있다.

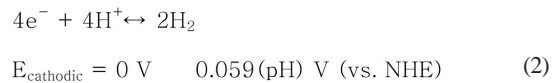
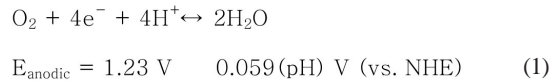
그러나 현재 전체 수소 에너지의 약 96%는 기체 개질(gas reforming)을 통해 얻어지고 있다.<sup>6)</sup> 그런데 기체 개질은 다음과 같은 단점을 지니고 있는데 수소 에너지를 생산하는 과정에서 친환경적이지 못한 물질인 이산화탄소를 부산물로 만들어 내며 고온 고압과 같은 어려운 조건에서 반응이 진행되어 위험하다. 그러나 물 전기 분해는 수소를 생산하는 과정에서 오직 산소만을 부산물로 만들어내고 상온에서도 반응이 가능하기 때문에 최근 들어 주목을 받고 있는 추세이다. 따라서 저렴한 가격으로 수소 에너지를 생산하기 위해 물 분해 광전극 관련 연구가 주목을 받고 있다.

특히 실용적인 물 광분해를 위해서 수소 발생 광전극의 개발을 필요로 하고 있다. 또한 산업적인 적용을 위하여 필요한 물 광분해 촉매의 경우 단순히 수소 발생을 빠르게 하는 것뿐만이 아니라 오랜 기간 동안 사용이 가능해야 한다. 본 논문에서는 수소와 산소를 오랜 기간 동안

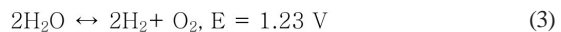
안정적으로 발생할 수 있는 수소 발생(HER) 광 전극 촉매에 대해서 실리콘 기반 촉매를 위주로 다루게 된다.

### 2. 물 분해의 원리

물 분해 반응은 두 개의 반쪽 반응인 산소 발생 반응과 수소 발생 반응으로 이루어져 있다. 각 반쪽 반응과 이에 상응하는 전위는 다음과 같이 표현이 가능하다.



이 때, 식 (2)와 (3)은 반쪽 전기 화학 반응이기 때문에 수소의 표준 환원 전위 기준으로 한 전위 값 기준으로 그 값을 표기했다. 이 식에서 각 반 쪽 반응인 (1)와 (2)는 pH에 영향을 받음을 알 수 있는데 총 물 분해 반응인 (3)은 (1)과 (2)에서 pH 의존적인 부분이 서로 차감되기 때문에 열역학적인 물 분해에 필요한 전위는 pH에 관계 없이 1.23V로 유지가 됨을 알 수 있다.



그러나 실제적으로 1.23V 이상의 전위가 가해져야 물 분해 반응이 가능한데 이 때 필요한 추가 전위를 과전압( $\eta$ )이라고 한다. 한편, 물 분해 반응은 반쪽 전기 반응 전



위가 산화 전극에서 발생한 산화 전류( $i_a$ )와 환원 전극에서 발생한 환원 전류( $i_c$ )의 절대값이 같은 곳에서 형성이 된다. 이는 산화 전극에서 흐르는 전자의 양과 환원 전극에서 흐르는 전자의 양이 같아야만 회로 형성이 가능하기 때문이다. 그러나 같은 전류의 세기에 도달하는데 필요한 산화 전극과 환원 전극에서의 전위는 각기 다른 값을 가진다. 이를 Fig. 1을 통해 설명할 수 있다. Fig. 1의 빨간색 선과 파랑색 선은 각각 물의 산화 반응과 환원 반응에 필요한 과전압이며 일반적으로 산화 전극에서 필요한 과전압을  $\eta_a$ , 환원 전극에서 필요한 과전압을  $\eta_c$ 라고 표현한다. 또한 전해질의 전기 전도도, 즉 저항을 고려해 주어야 하며 이를 고려한 전기 분해 총 식은 다음과 같다.

$$E_{\text{applied}} = 1.23\text{V} + \eta_c + \eta_a + iR_{\text{sol}} \quad (4)$$

$i$ 는  $E_{\text{applied}}$ 가 가해질 때 환원 전극(또는 산화 전극)에서 흐르는 전류 값을,  $R_{\text{sol}}$ 은 전해질의 저항을 의미한다. 이를 통해 열역학적으로 필요한 전위 1.23 V보다 더욱 높은 전위 값을 필요로 하며 각 환원극과 산화극의 전기 분해 촉매를 이용한다면 과전압인  $\eta_c$ 와  $\eta_a$ 를 줄일 수 있다.

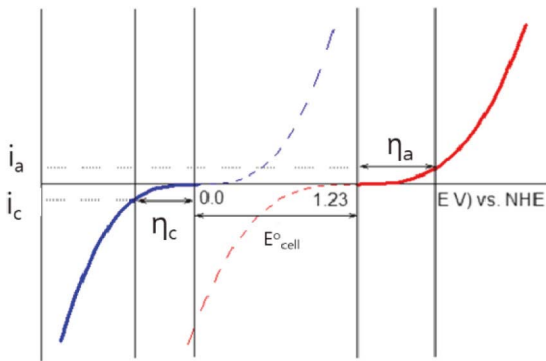


Fig. 1. 물 전기 분해 반응의 전위에 따른 전류 도식도.

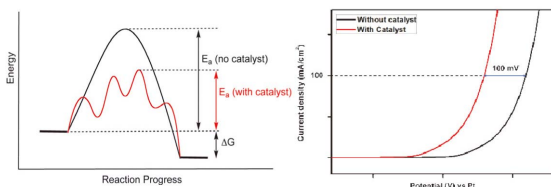


Fig. 2. (a) 정촉매 사용시 활성화 에너지 변화 (b) Linear Sweep Voltammetry(LSV) 시 촉매 사용에 따른 곡선 변화.

Fig. 2의 (a)는 물 전기분해 반응에서 촉매를 사용할 때 나타나는 활성화 에너지 변화 그래프이며 (b)는 촉매 사용시 linear sweep voltammetry시의 그래프 변화를 나타냈다. Fig. 2의 (b)의 경우 전기 분해 촉매를 사용했을 때 일정한 전류 밀도( $100\text{mA}/\text{cm}^2$ )에 도달하기 위한 전위가 촉매를 사용하기 전보다 사용한 후가 약 100mV 정도 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 이처럼 물 전기분해 촉매를 사용하게 되면 활성화 에너지를 줄일 수 있어 더욱 적은 양의 에너지로도 특정 속도에서의 물 분해 반응을 더욱 효율적으로 할 수 있음을 알 수 있다.

또한 각 수소 발생과 산소 발생에서의 활성화 에너지인 활성화 전위는 각 발생 반응의 전류 밀도의 로그를 취한 값에 상관관계를 가진다. 이를 타펠 법칙(Tafel law)라고 하며 다음과 같은 식으로 표현이 가능하다.

$$\eta = A \ln (J / J_0) \quad (5)$$

이 때  $\eta$ 는 활성화 전위이며  $A$ 는 타펠 곡선(Tafel slope)의 기울기,  $J$ 는 전류 밀도,  $J_0$ 는 교환 전류 밀도이다. 교환 전류 밀도는 각 전극에서의 반응물과의 전자 이동 속도에 연관이 되어 있으며 크면 클수록 전자 교환이 빠르게 이루어 짐을 의미한다. 또한 타펠 곡선의 기울기인  $A$ 는 전극에서의 물 분해 메커니즘에 관련이 된다. 이를 통해  $A$ 의 값이 작고  $J_0$ 가 클수록  $\eta$ 가 작아서 더욱 좋은 촉매라고 할 수 있다.<sup>7)</sup> 즉 tafel 법칙의 식은 다음과 같이 표현할 수 있으며 그 모양은 Fig. 3과 같다.

또한 위와 같이 단순히 전기 에너지가 아닌 빛 에너지를 함께 가해줄 경우 물 분해에 필요한 전위인 1.23V보

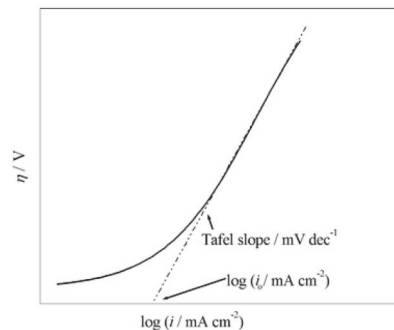
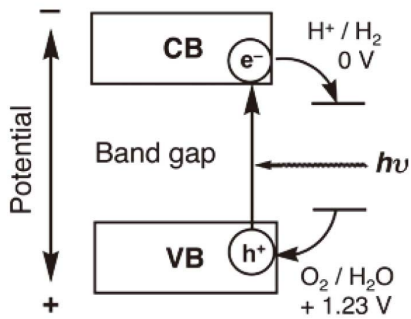


Fig. 3. 일반적인 타펠 곡선.<sup>8)</sup>



**Fig. 4.** 물 분해 광 전극으로 사용하기 위한 물질의 전위 조건.<sup>9)</sup> 다 더욱 작은 전위에서 물 분해가 가능해 진다. 이 때 사용될 수 있는 촉매 전극을 광전극 이라고 한다. 이 때 광 전극은 다음과 같이 물 산화 반응 혹은 환원 반응에 알맞은 conduction band와 valence band 전위를 가져야 한다.

Fig. 4는 광 전극으로써 역할을 하기 위해 충족해야 할 조건을 나타낸다. Fig. 4와 같이 수소 발생을 위한 광 음극의 경우 물질의 conduction band가 수소 발생 전위 보다 더욱 음의 전위를 가지고 있어야 하며 산소 발생을 위한 광 양극의 경우 물질의 valence band가 산소 발생 반응 전위보다 양의 값을 가져야 한다. 이를 통해 수소 발생 광전극 물질은 수소 발생 반응을 위한 전위보다 더 음의 값을 가지는 conduction band를 가져야 함을 알 수 있다.

### 3. 수소 발생 반응 광 전극

#### 3.1. 여러 물질 기반 수소 발생 광전극

GaP의 band gap은 2.26eV로 수소 발생에 사용 가능한 반도체 물질이다.<sup>10)</sup> n-type GaP의 경우 수용액 상태에서 불안정 하지만 p-type GaP의 경우 수소 발생 반응 광전극으로 사용이 된다. 그러나 GaP의 경우 가시 광선이 투과되는 깊이보다 minority carrier의 확산 길이가 상대적으로 작아서 효율이 작아질 수 있다.<sup>11)</sup> InP는 band gap이 1.35eV로 GaP보다 더 작은 band gap을 가져 효율적으로 넓은 영역의 가시 광선을 흡수할 수 있다. 그러나 In 원소가 상대적으로 지구상에 적게 분포한다는 단점으로 인해 전통적인 wafer 공정을 할 수 없다. Turner group에서는 위의 GaP와 InP 물질을 합친 GaInP<sub>2</sub>를 개

발하였고 이는 band gap이 1.83eV로 물 분해를 하기에 충분한 gap을 가지고 있다.<sup>12)</sup>

최근에는 II-VI족 원소를 합친 반도체를 이용해 수소 발생 광 전극 개발이 이루어 지고 있다. 그 대표적인 예로 CdTe나 CdIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS)이며 이들의 조성을 바꿔주면서 band gap을 조절해 광전극으로 활용을 하고 있다. 그 외에도 CIGS에서 Cd대신 Cu로 치환을 해서 사용을 하기도 한다.<sup>13)</sup> 특히 Miller group의 경우 CuGaSe<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>=1.65eV)를 개발하였는데 이 물질은 band gap이 물 분해를 위해 이상적이지 않았지만 신기하게도 매우 높은 광전류를 얻을 수 있었다고 보고하였다.<sup>14)</sup>

그 외에도 Cuprous oxide(Cu<sub>2</sub>O)와 같은 물질은 앞선 물질들에 비해 상당히 가격이 싼 물질 역시 수소 발생 광 전극으로 활용이 가능하다.<sup>15)</sup> Cu<sub>2</sub>O의 band gap은 2.0eV로 열 산화 방법, 스퍼터링, 전기 증착법 등을 이용해 만들 수 있다. 그러나 Cuprous oxide는 빛에 의한 부식 반응에 상대적으로 취약하며 전기 전도도가 낮다는 단점이 있다. 그러나 상대적으로 쉬운 공정과 싼 가격, 알맞은 band gap을 가지고 있다는 점으로 인해 cuprous oxide는 많은 관심을 받고 있다.<sup>16)</sup>

#### 3.2. 실리콘 기반 수소 발생 광전극

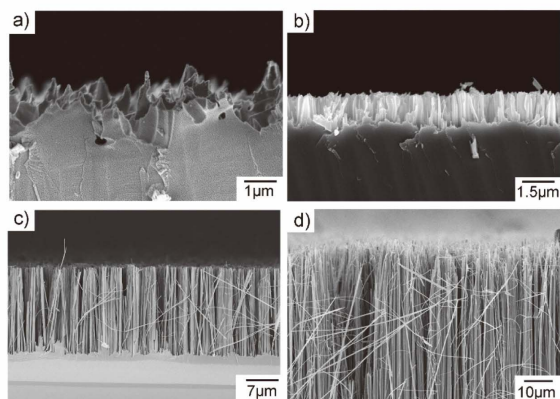
실리콘은 1.12eV라는 상대적으로 작은 band gap을 가지고 있으며 지구상에 매우 널리 존재하는 물질이다.<sup>17)</sup> 특히 실리콘은 상대적으로 도핑 방법이 매우 개발이 많이 되어 있으며 p-type 실리콘은 band bending으로 인해 더욱 수소 발생 환원 반응을 더욱 촉진시켜 준다. 그리고 p-type 실리콘은 majority carrier가 hole이기 때문에 빛에 의한 전자 생성 및 전자에 의한 환원 반응이 더욱 잘 이루어 지게 된다. 특히 몇 group에서는 평평한 p-Si 광 전극과 여러 보조 촉매들을 이용해 수소 발생에 필요한 전위를 더욱 작게 줄일 수 있었다.<sup>18)</sup> 특히 p-Si가 Pt 나노 입자들과 함께 존재할 경우 광자에서 수소로의 변환 효율을 6% 정도 달성할 수 있었으며(633nm의 단파장의 빛을 가할 경우) 이 Si 광전극이 산성 조건에서도 안정하다고 보고하였다.<sup>18)</sup>



### 3.3. 실리콘 나노 구조를 이용한 수소 발생 광전극

실리콘 나노 광전극을 만드는 여러 가지 방법은 Bottom-up 접근법과 Top-down 접근법으로 크게 나눌 수 있는데 중 대표적인 Bottom-up 접근법은 금속 Seed 를 이용한 Vapor-liquid-solid method 이 잘 알려져 있으며, Top-down 접근법에는 활성 이온 에칭을 이용한 나노 광전극 형성법이 대표적이다. 10년전에 발견되어 주목되기 시작한 metal-catalyzed electroless 에칭 방법은 금속이온을 포함한 용액과 실리콘 산화물을 에칭시킬 수 있는 불산 등의 용액을 같이 혼합하여 실리콘의 표면에서 무전해 상태로 Galvanic displacement 반응이 일어나게 만드는 방법으로서, 이는 금속이온의 환원과 실리콘 원자의 산화가 실리콘 표면 위에서 동시에 일어나면서 charge의 교환이 이루어지는 방법이다. 금속이온을 포함하는 용액으로는, 주로 Ag, Au, Pt salt가 사용되는데, 이러한 물질들은 높은 값의 환원 전위를 가지고 있어서 정공(hole)들이 Valence band 로 주입이 잘 되도록 하는 역할을 한다. Silver nitrate 와 불산의 에칭 시간 조절만으로 그림과 같이 다양한 형상의 실리콘 나노 구조를 쉽게 만들 수 있는 장점을 가지고 있어, 널리 사용되고 있는 추세이다.

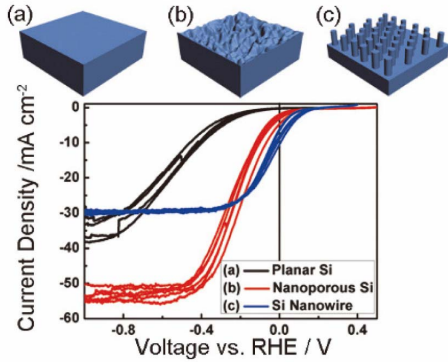
본 연구진은 Fig. 5와 같은 실리콘 나노 광전극을 이용해서 다음으로 실리콘 광전기화학셀의 표면 구조 변화에 따른 광흡수율의 성능을 파악하고자 Half cell system으로 만든 3전극 셀을 준비하여, 인가전압 대비 발생하는



**Fig. 5.** Metal catalyzed electroless etching으로 제작한 실리콘 나노와이어 구조의 SEM 이미지. 에칭시간에 따른 길이의 증가현상을 확인할 수 있음.

전류밀도 결과를 분석해 보았다.<sup>19)</sup> 셀을 준비하고 측정하기 위한 과정을 간단히 소개하자면, 폴리싱 되지 않은 실리콘의 후면부분에 구리와이어와 Ohmic Contact 을 형성하기 위해 Gallium-Indium alloy를 주입하여 rubbing 작업을 실시한 후, Silver paste로 마감처리를 한 후, 전해질로부터의 보호와 절연을 위해 빛이 주어지는 면적에 해당하는 실리콘의 전면부분을 제외하고는 에폭시로 보호처리를 하였다. 광원으로는 항온 수조가 장착된 300 W 급 Xe lamp 에 Air Mass 1.5 filter 를 장착하였다. 측정하는 동안 빛의 세기는 100 mW/cm<sup>2</sup> 로 고정하였으며, 실리콘 전극을 작동 전극, Ag/AgCl (3M KCl)을 기준 전극, 그리고 Pt foil을 상대 전극으로 하여 3 전위 시스템으로 측정을 진행하였다. 광전류 측정을 위해 potentiostat 을 이용하여, 다음과 같은 대표적인 표면 구조 변화 샘플들의 결과를 측정할 수 있었다.

전압을 음으로 인가할수록 전류 밀도는 점점 증가하다가 특정 전위의 값에 도달하면 포화됨을 확인할 수 있는데 이때의 전류 밀도를 한계 전류 밀도 또는 포화 전류 밀도라고 한다. 또한, 이러한 광전류 거동은 일반적으로 도핑된 p-type 실리콘 전극에서의 전형적인 패턴이다. 그림에서 알 수 있듯이 평면구조와 비교하여 나노 구조를 사용했을 때 한계 전류 밀도가 증가하는데 그 원인은 나노 구조 형성에 따른 표면의 유효면적 증가와 입사광의 높은 광흡수율에 기인하는 것으로 파악된다. 실리콘 평면 구조의 표면은 입사광의 25% 가량을 반사하는 반면 나노구조의 경우 반사도를 줄여주어 광 흡수율을 증가시킨다. 이 밖에도 나노 와이어 구조는 평면구조에 비해 향상된 표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있다. 나노 구조는 빛 가둠 효과도 가지고 있음이 Peidong Yang 그룹에 의해 보고된바 있는데 가둠된 빛은 광 흡수율을 향상시킨다고 알려져 있다.<sup>20)</sup> 그리고 다공성 구조와 마찬가지로 나노 와이어 구조에서도 입사광의 반사도가 현저히 감소하는 장점을 가지고 있다. 또한 나노 와이어는 그 구조의 특성으로 인해 빛 흡수 방향과 전하 캐리어를 흡수 하는 방향의 직교성을 가지고 있다. 때문에 입사광에 의해 생성된 전하 캐리어가 표면에 도달하는 거리가 짧아지게 되어, 전류 발생의 가능성



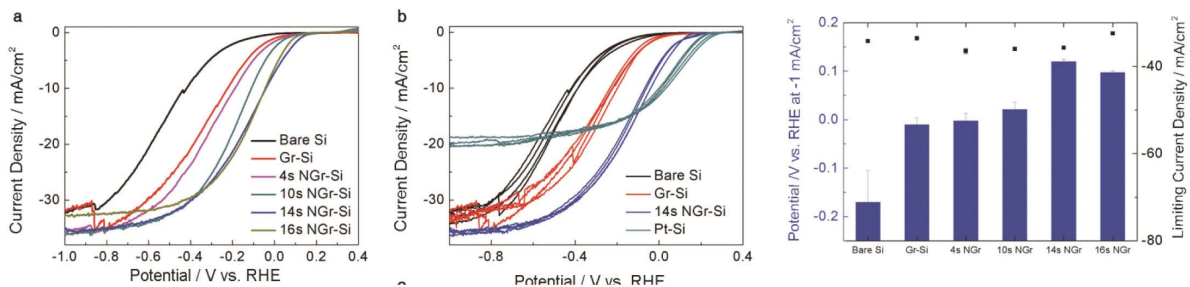
**Fig. 6.** 실리콘 구조의 광전류 측정 결과, (a) 평면구조 (b) 120분 에칭 시간을 통해 얻은 실리콘 나노포러스 구조 (c) 180분 에칭시간을 통해 얻은 실리콘 나노 와이어 구조

이 훨씬 더 큰 효과를 보여준다. 때문에 minority carrier가 나노 와이어의 후방으로 이동하기 쉬워진다. 하지만 나노 와이어의 길이가 너무 길어지게 되면, 경우 표면처리를 하지 않은 실리콘 구조에 비해 전류 밀도가 더 낮아진다. 이 같은 이유를 설명하기 위해 긴 나노 와이어의 경우 표면 다공이나 결함이 많이 형성된 것으로 보는 이론이 있다. 또 다른 가능성은 나노 와이어의 길이가 길어질수록 전라 캐리어 재결합이 증가하는 점이다. Foley 그룹에서는 긴 나노 와이어의 경우 더 큰 결핍 영역을 가지고 있기 때문에 재조합의 가능성을 더 크게 가지고 있다고 설명한 바 있다.<sup>21)</sup> 따라서 정리하면, 실리콘 나노 와이어 구조는 증가된 표면적, 빛 가둠, 반사 효과 감소, 빛과 전하 수집의 직교성 등의 장점을 가지고 있는 반면에, 표

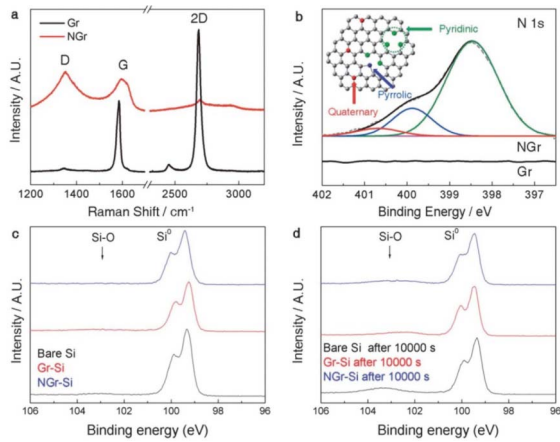
면 결함과 결핍 영역의 증가와 같은 단점 또한 가지고 있는 것으로 요약할 수 있다.

### 3.4. 그래핀을 이용한 실리콘 나노 와이어 광전극 효율 개선

또한, 실리콘 광 전기 화학셀에 탄소계열의 촉매를 이용한 수소생산 능력 향상에 대한 연구도 진행되어 오고 있는데, 본 연구진은 그래핀을 실리콘 표면 위에 전사하여 그 수소발생 성능을 평가해 보았다.<sup>22)</sup> 그래핀은 뛰어난 광학적, 전기적, 기계적 특성을 지닌 탄소계열 물질로서, 우수한 내부 캐리어 이동도, band gap 튜닝 가능, quantum hall effect, 그리고 높은 광 투명도를 자랑하고 있어 FET 나 투명전극소자로서의 응용에 사용되는 물질이다. Fig. 7의 광전극 실험 결과에서 보듯이 실리콘에 그래핀을 올렸을 경우 올리지 않았을 때의 아무 것도 없는 실리콘 광전극에 비해 전류발생지점이 0.2V 정도 당겨지는 것을 확인하였고 이로써 그래핀 효과가 성능향상에 효과적임을 확인할 수 있었다. 그래핀 촉매의 기능을 향상 시키기 위해 플라즈마 처리를 실시한 결과 플라즈마 처리시간에 따라 onset potential의 증가를 추가로 확인할 수 있었다. 이 같은 성능향상 결과는 기존에 알려진 백금 나노 입자와 결과와 비교하여 거의 대등한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있게 되었다. 한가지 주목할 점은 Pt를 사용하였을 때는 한계 전류밀도가 감소하는 단점을 피할 수 없었는데, 그래핀을 사용하게 되면 뛰어난 광 투명도의 특성덕분에 입사되는 빛의 손실이 거의



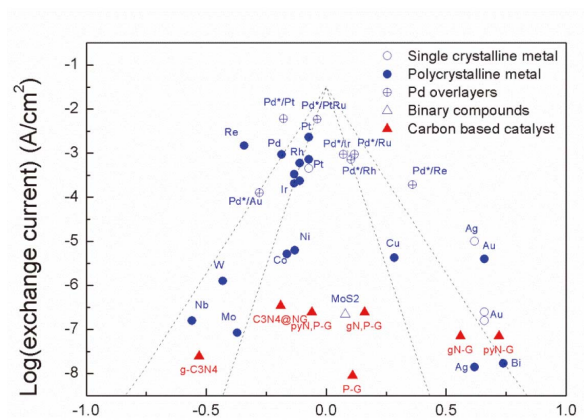
**Fig. 7.** (a) 그래핀과 질소 분위기에서 플라즈마를 처리한 그래핀을 실리콘 광전극에 올렸을 때의 광전기적 특성. 플라즈마를 처리한 시간은 4 초, 10초, 14초, 16초로 실시. (b) 4번 cycle을 실시한 그래핀, 14 초 플라즈마 처리한 그래핀, 백금 나노 입자를 입힌 실리콘 광전극의 광전기적 특성 (c) 전류가 최초로 발생하기 시작하는 지점인 onset potential 과 한계전류밀도를 나타낸 히스토그램.



**Fig. 8.** (a) 그래핀과 질소 플라즈마 처리 후의 그래핀의 Raman spectroscopy 결과 (b) N1s peak의 high resolution XPS 결과 (c-d) 물분해 반응 전과 후의 샘플의 XPS결과를 통해 표면의 산화막 형성 정도를 비교하여 장기안정성을 테스트 (c) 장기안정성 테스트 전, (d) 장기안정성 테스트 후

없이 실리콘에 전달할 수 있게 되는 추가적인 장점도 얻을 수 있었다.

Fig. 8은 그래핀과 질소 플라즈마 처리 후의 그래핀의 raman 이미지를 나타낸다. 플라즈마 처리에 따른 defect를 확인할 수 있다. Raman spectra를 보면 2D peak 과 G peak의 감소, D peak의 증가결과를 확인할 수 있다. 그리고 N1s의 High resolution spectra 분석을 통해 질소 플라즈마 처리를 통해 Pyridinic N, Pyrrolic N, Quaternary N 사이트가 형성됨을 확인할 수 있었고 이 사이트들이 성능 향상을 위한 반응 참여에 높은 활성도를 가진다는



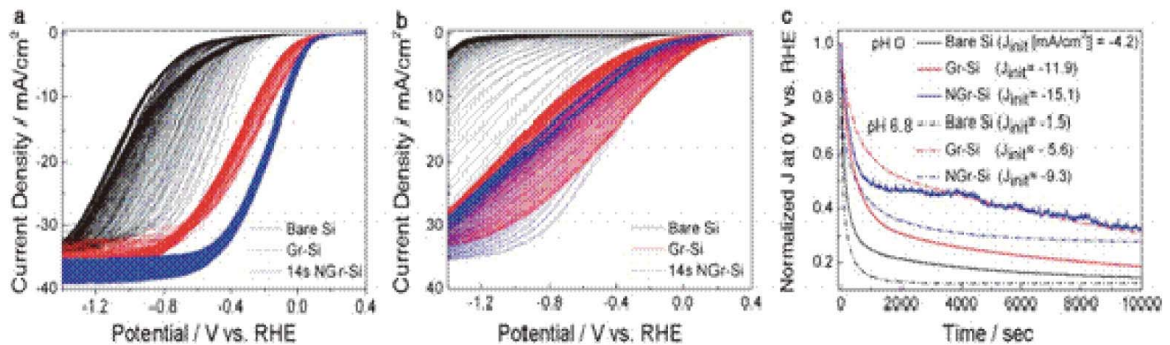
**Fig. 10.** 귀금속 기반 수소 발생 반응 촉매의 금속수소 결합 에너지에 따른 교환 전류 밀도를 나타낸 volcano 그래프

점을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 Fig. 9의 c와 d와 같이 장기안정성 향상 테스트를 통해서 그래핀 단층의 산화 방지 효과 또한 우수함을 검증할 수 있었다. 그래핀 층을 접목함으로써 10,000 sec 이상의 작동 시간 동안에도 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있었던 반면에 그렇지 않은 경우 표면 산화막 형성으로 인해서 물분해 성능이 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.5. 수소 발생 광전극에 사용 가능한 보조 촉매

위에서 언급했던 것처럼 수소 발생 광전극들에 전기 촉매를 같이 사용해서 그 효율을 극대화 시키는 사례들



**Fig. 9.** 300 사이클 이상의 CV 분석을 통해 성능감소 정도를 비교한 결과 (a) ph 0, (b) pH 6.8에서 실시함. (c) 전류의 변화를 normalization 해서 나타낸 그래프



이 일반적이라고 할 수 있다. 특히 광전극에 보조적으로 사용할 수 있는 물 전기 분해 수소 발생 반응 촉매들은 주로 귀금속 기반 위주의 물질로 이루어져 있다. Pt, Rh, Ru 등의 귀금속 물질들은 수소 발생 반응 시 해당 금속과 수소의 결합력이 적당한 결합력을 가지고 있을 뿐만 아니라 촉매의 성능을 평가하는 지표인 교환 전류 밀도가 매우 높아 수소 발생 반응을 위한 고성능 촉매로써 알려져 있다. Fig. 10은 다양한 금속의 수소와의 결합에너지에 따른 교환전류밀도의 분포도를 나타내는데, 이러한 지표가 화산 모양의 그래프를 그리는 특성을 보이며 이를 volcano 그래프라고 한다. 고성능의 귀금속 촉매들은 volcano 그래프의 정상에 위치하고 있기 때문에 매우 좋은 촉매 특성을 보인다고 할 수 있다.

### 4. 결론

최근 들어 기존 화석연료를 대체할 신 재생 에너지 자원 중 하나로 수소에너지가 각광을 받고 있으며 수소에너지를 생산할 수 있는 방법 중 하나로써 광 전극을 사용하는 방법이 있다. 이는 수소를 쉽고 친환경적인 조건에서 만들 수 있다는 장점이 있으나 이 방법의 상용화를 위해 가장 빨리 해결되어야 하는 문제는 효율적인 전기 촉매 재료의 개발 여부이다. 실제 물을 전기 분해 할 때는 1.23 V 이상의 전위(과전압)이 필요하기 때문에 이를 줄여서 경제적으로 수소를 생산하기 위해서는 물 전기 분해 반응을 도와주는 전기 촉매의 특성이 매우 중요하며 이를 타겟 곡선으로 유추할 수 있다. 또한 광 전극을 이용할 경우 1.23V보다 낮은 전압에서 물 분해가 가능해진다. 현재 수소 발생 광전극으로는 GaP, InP, GaInP, CIGS 및 cuprous oxide 등이 사용이 되고 있다. 또한 실리콘 역시 수소 발생 광전극으로 매우 각광을 받고 있으며 이는 실리콘이 지구상에 풍부하게 존재하고 있다는 점과 상대적으로 작은 band gap을 가지고 있어 높은 파장의 빛도 쉽게 흡수할 수 있다는 점이다. 본 연구진은 실리콘의 다음과 같은 장점의 주목하여 나노 와이어를 만들었고 여기에 그래핀을 입혀 매우 뛰어난 광전극 특성을 보임을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. N. S. Lewis and D. G. Nocera, "Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103** [46] 15729-35 (2006).
2. T. A. Betley, Q. Wu, T. Van Voorhis, and D. G. Nocera, "Electronic Design Criteria for O-O Bond Formation via Metal-Oxo Complexes," *Inorg. Chem.*, **47** [6] 1849-61 (2008).
3. D. G. Nocera, "On the Future of Global Energy," *Daedalus*, **135** [4] 112-15 (2006).
4. U. Sim, K. Jin, S. Oh, D. Jeong, J. Moon, J. Oh, and K. T. Nam, *Hydrogen Production by Electrolysis and Photoelectrochemical System*, Wiley-Blackwell, Hoboken, 2014.
5. C. Ronneau, *Energie, pollution de l'air et développement durable*, Presses univ. de Louvain, 2004.
6. L. M. Gandia, G. Arzamedi, and P. M. Diéguez, *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Newnes, 2013.
7. J. Tafel, "On the Polarization during Cathodic Hydrogen Evolution," *Z. Phys. Chem.*, **50** 641 (1905).
8. F. Zhao, R. C. Slade, and J. R. Varcoe, "Techniques for the Study and Development of Microbial Fuel Cells: an Electrochemical Perspective," *Chem. Soc. Rev.*, **38** [7] 1926-39 (2009).
9. A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting," *Chem. Soc. Rev.*, **38** [1] 253-78 (2009).
10. R. Memming and G. Schwandt, "Electrochemical Properties of Gallium Phosphide in Aqueous Solutions," *Electrochimica Acta*, **13** [6] 1299-310 (1968).
11. D. Aspnes and A. Studna, "Intrinsic Surface-Induced Optical Anisotropies of Cubic Crystals: Local-Field Effect," *Phys. Rev. Lett.*, **55** 1956 (1985).
12. O. Khaselev and J. A. Turner, "A Monolithic Photovoltaic-photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting," *Science*, **280** [5362] 425-27 (1998).
13. A. Fernandez, N. Dheree, J. Turner, A. Martínez, L. Arriaga, and U. Cano, "Photoelectrochemical Characterization of the Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Evaporation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **85** [2] 251-259 (2005).
14. B. Marsen, B. Cole, and E. L. Miller, "Photoelec-



- trollysis of water using thin copper gallium diselenide electrodes,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92** [9] 1054-58 (2008).
15. W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, and E. W. McFarland, “A Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Thin Film Cathode for Photoelectro catalysis,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **77** [3] 229-37 (2003).
  16. P. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. d. Kelly, “Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu<sub>2</sub> O,” *J. Electrochem. Soc.*, **147** [2] 486-89 (2000).
  17. T. W. Hamann and N. S. Lewis, “Control of the Stability, Electron-transfer Kinetics, and pH-Dependent Energetics of Si/H<sub>2</sub>O Interfaces through Methyl Termination of Si (111) Surfaces,” *J. Phys. Chem. B*, **110** [45] 22291-94 (2006).
  18. R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder, and M. S. Wrighton, “Improvement of Photoelectrochemical Hydrogen Generation by Surface Modification of p-type Silicon Semiconductor Photocathodes,” *J. Phys. Chem. B*, **104** [2] 467-82 (1982).
  19. U. Sim, H.-Y. Jeong, T.-Y. Yang, and K. T. Nam, “Nanostructural Dependence of Hydrogen Production in Silicon Photocathodes,” *J. Mater. Chem. A*, **1** [17], 5414-22 (2013).
  20. E. Garnett and P. Yang, “Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells,” *Nano Lett.*, **10** [3] 1082-87 (2010).
  21. J. M. Foley, M. J. Price, J. I. Feldblyum, and S. Maldonado, “Analysis of the Operation of Thin Nanowire Photoelectrodes for Solar Energy Conversion,” *Energy Environ. Sci.*, **5** [1] 5203-20 (2012).
  22. U. Sim, T.-Y. Yang, J. Moon, J. An, J. Hwang, J.-H. Seo, J. Lee, K. Y. Kim, J. Lee, S. Han, B. H. Hong, and K. T. Nam, “N-doped Monolayer Graphene Catalyst on Silicon Photocathode for Hydrogen Production,” *Energy Environ. Sci.*, **6** [12] 3658-64 (2013).

## ●● 장우 제



- 서울대학교 재료공학부 학사과정 졸업
- 서울대학교 협동과정 바이오엔지니어링 전공 석사과정 재학 중

## ●● 남기 태



- 서울대학교 재료공학부 학사과정 졸업
- 서울대학교 재료공학부 석사과정 졸업
- Massachusetts Institute of Technology Materials Science and Engineering 박사과정 졸업
- Lawrence Berkeley National Laboratory 박사 후 과정 수료
- 서울대학교 재료공학부 조교수

## ●● 심 욱



- 서울대학교 재료공학부 학사과정 졸업
- 서울대학교 재료공학부 석사과정 졸업
- 서울대학교 재료공학부 박사과정 재학 중